N°d'enregistrement
au C.N.R.S.

A 0 7142

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie

LA THESE présentée

pour l'obtention

du grade de DOCTEUR ES SCIENCES

....

A L UNIVERSITE DE PARIS VI

par

JEAN CLAUDE BARDIN

SUJET de la THESE : PROPRIETES CHIMIQUES ET ELECTROCHIMIQUES
DE SOLUTES DU NITROMETHANE.

soutenue le 31 MAI 1972 devant la commission d'examen composée de :

MM. P. SOUCHAY	Président
G. CHARLOT	Examinateurs
G. CAUQUIS	
Mme J. BADOZ	Membre invité

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547103_0011

INFLUENCE DES IMPURETÉS DANS LE NITROMÉTHANE SUR LA SOLVATATION DE QUELQUES SELS MÉTALLIQUES. TENTATIVES DE PURIFICATION DE CE SOLVANT

par J.-C. Bardin

Laboratoire de Chimie Analytique,
associé au C. N. R. S.,
10, rue Vauquelin, Paris-V^e^.

Les principales impuretés contenues dans le nitrométhane ont été identifiées. La concentration de ces impuretés est déterminée en fonction de l'origine commerciale du solvant et des traitements de purification essayés. Les purifications traditionnelles sont incapables d'éliminer le propionitrile qui est l'impureté organique la plus réactive. Le propionitrile possède la propriété de complexer les cations métalliques Cu^+, Ag^+, Tl^+, Hg_2^{2+}, ce qui modifie fortement les propriétés oxydoréductrices de ces cations. Cette dernière propriété est utilisée pour doser le propionitrile présent dans le nitrométhane.

Bien que le nitrométhane soit utilisé comme milieu réactionnel depuis 70 ans, les chercheurs ne s'accordent pas toujours sur la meilleure méthode de purification de ce solvant. Les techniques préconisées sont très diverses selon l'usage attendu du solvant.

I. — GÉNÉRALITÉS CONCERNANT LA PURETÉ DU NITROMÉTHANE

Les premières méthodes de purification font essentiellement appel à la distillation [1, 2]. Les propriétés physiques du nitrométhane ainsi préparé ne sont guère reproductibles et la méthode est perfectionnée par des traitements chimiques préalables à la distillation. Plusieurs distillations sont parfois nécessaires et la technique de purification devient complexe. Ainsi Thompson, Coleman et Helm [3] recommandent un lavage avec des solutions aqueuses de bicarbonate de sodium, bisulfite de sodium, acide sulfurique puis une distillation fractionnée sous pression normale en présence d'eau, une distillation fractionnée sous pression réduite, un stockage en présence d'acide borique et enfin, une distillation simple immédiatement avant usage. Pocker [14] puis Buffagni et Dunn [5] laissent le solvant à reflux durant 24 heures sur charbon actif, puis après filtration et séchage sur sulfate de sodium, le nitrométhane est distillé, passé deux fois sur colonne d'alumine neutre et redistillé.

Le nitrométhane préparé selon la méthode de Thompson convient pour les études électrochimiques alors que le passage du solvant sur alumine, conseillé pour la polarographie [6], introduit des impuretés électroactives sur électrode de platine [7].

D'autres auteurs recommandent une purification par cristallisation fractionnée [8] ou bien distillation suivie d'une cristallisation fractionnée [9, 10], alors que le nitrométhane simplement distillé et desséché semble satisfaisant dans certains cas [11, 12].

Des méthodes spécifiques de purification par les échangeurs d'ions ont été proposées [13, 14], selon la nature des buts recherchés.

Nous avons, pour notre part, entrepris l'étude des propriétés oxydo-réductrices de certains cations métalliques en solution dans le nitrométhane. Cette étude est rendue très difficile du fait de la présence dans le solvant d'une impureté complexante de certains cations et en particulier du cation cuivreux. Cette impureté, non électroactive par elle-même, est, comme nous le montrons plus loin, très difficile à éliminer du solvant. A tel point que nous l'avions précédemment confondue avec la forme énolique du nitrométhane [14]. Ce problème a rendu nécessaire l'étude détaillée de la purification du nitrométhane.

II. — ASPECT ANALYTIQUE

En ce qui concerne l'impureté gênante pour notre étude, nous pouvons connaître sa concentration, si celle-ci est faible, grâce à sa propriété de complexer le cation cuivreux. L'aspect analytique plus général du problème de purification du solvant a été traité par chromatographie en phase gazeuse sur colonne de Porapak Q. Avec une température de colonne programmée linéairement à 5° C par minute, à partir de 135° C, un débit d'hydrogène de 30 ml par minute, quatre impuretés sont détectées dont les temps de rétention sont A : 1,4 mn, B : 7,5 mn, C : 8,9 mn, D : 10,6 mn, alors que le nitrométhane a un temps de rétention de 6 à 6,5 mn. L'impureté A est l'eau; les impuretés B, C, D sont également observées dans le nitrométhane « Spectrograde » Matheson et Eastman par Osa et Kuwana [15] mais dans notre cas, les composés C et D ont exactement les mêmes temps de rétention que les nitroéthane et nitro-2-propane, respectivement.

L'impureté B a été identifiée après condensation à — 78° C à la sortie du détecteur chromatographique, par étude de son absorption infrarouge et de son spectre

UNIV. LEIDEN BIBL.

de masses [16] : il s'agit du priopionitrile C_2H_5CN dont la concentration dans le nitrométhane Aldrich est de 2,2 10^{-2} M. Les impuretés B, C, D sont présentes en concentration très voisine dans le nitrométhane vendu par Aldrich, Eastman Kodak (practical grade), et Prolabo. Dans le nitrométhane Aldrich, la concentration du nitroéthane est 1,8 10^{-1} M, celle du nitro-2-propane est 1,5 10^{-1} M.

La concentration du propionitrile est du même ordre de grandeur dans tous les solvants commerciaux analysés. C'est encore le cas du nitrométhane obtenu par la réaction classique de synthèse au chloracétate; il ne contient pas de nitroéthane ou nitropropane, mais contient, par contre, le propionitrile et une nouvelle impureté qui, elle, est électroactive.

Les fractions de tête des distillations contiennent, outre les quatre impuretés déjà mentionnées, trois autres impuretés en très faible concentration que nous supposons être le dioxyde d'azote, l'acétone et l'acétonitrile; en effet, les temps de rétention de ces trois substances sont respectivement identiques à ceux des impuretés.

III. — PURIFICATION DU NITROMÉTHANE

L'efficacité des différents moyens de purification a été systématiquement contrôlée.

1° Les traitements chimiques

Les traitements chimiques préalables préconisés par Thomson et coll. ne nous ont pas permis d'éliminer les trois impuretés principales du solvant.

2° Distillation

a) *Colonne à remplissage*

L'usage de ce type de colonne à distiller permet seulement un appauvrissement du solvant en nitroéthane et nitropropane; par contre, une grande partie de l'eau contenue dans le solvant d'origine est éliminée sous forme d'azéotrope distillant à 84° C.

b) *Colonne à ruban tournant*

L'efficacité d'une telle colonne a été étudiée en détail dans le cas du nitrométhane d'origine Aldrich, au moyen du contrôle chromatographique. Le distillat est recueilli par égales fractions, le contrôle analytique permet de connaître la concentration de l'effluent en telle ou telle impureté.

L'eau, le nitroéthane, le nitropropane sont éliminés par cette distillation; par contre, cette méthode ne permet d'abaisser notablement la concentration du proprionitrile que dans une fraction très étroite *(fig. 1)*.

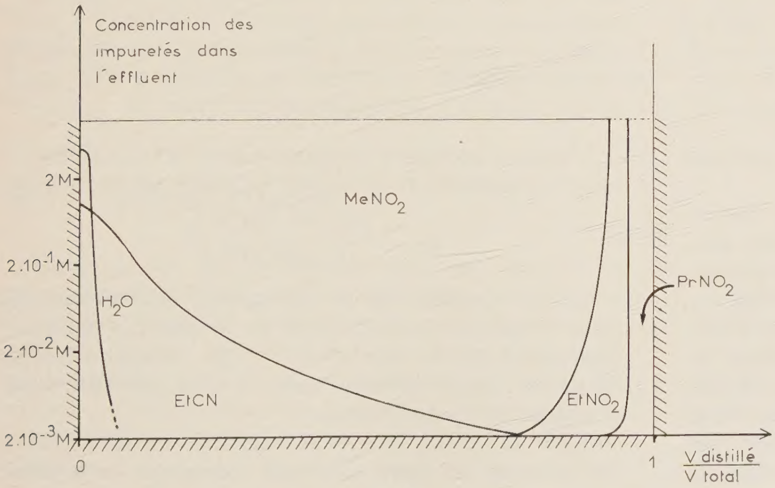

Fig. 1. — Composition de l'effluent en fonction de la fraction distillée au moyen d'une colonne à ruban tournant.

3° Cristallisation fractionnée

La cristallisation fractionnée répétée 8 fois, permet d'abaisser notablement la concentration des deux impuretés nitrées, sans que l'on puisse obtenir leur élimination complète. La concentration du propionitrile est diminuée d'un facteur 5, environ, lorsque 50 % du solvant sont écartés. Le nitrométhane obtenu présente une solidification vitreuse et n'est plus odorant.

4° Essai de purification par chromatographie sur résine échangeuse de cations

La résine employée possède le groupement fonctionnel sulfonate (Dowex 50W X8, 200-400 Mesh). Lorsque le cation associé est H^+, K^+ ou Cu^{2+}, aucun effet notable n'est observé. Par contre, si le cation Ag^+ est associé à la résine, 90 % du propionitrile reste fixé sur la colonne. Le nitrométhane recueilli à la sortie de la colonne contient un peu d'acétone, solvant utilisé pour éluer l'eau contenue par la résine.

5° Conclusion

La meilleure méthode de purification employée consiste à exécuter une cristallisation fractionnée en écartant 50 % du solvant puis une distillation sur colonne à bande tournante, en ne conservant encore que la moitié du solvant distillé. Les dérivés nitrés indésirables (composés C et D) sont ainsi complètement éliminés, et la concentration du propionitrile est abaissée à environ 2 10^{-3}M.

La chromatographie préparative en phase gazeuse permet l'obtention d'un solvant exempt de propionitrile ainsi que l'a montré la partie analytique de notre travail. Nous n'avons pu exploiter ce procédé, faute d'appareillage adapté à l'obtention d'un volume appréciable de solvant.

IV. — POUVOIR COMPLEXANT DES IMPURETÉS DU NITROMÉTHANE

Par potentiométrie, aux électrodes indicatrices du métal correspondant, nous avons étudié les solutions contenant des concentrations variables de quelques perchlorates métalliques. La force ionique de la solution est maintenue constante par une concentration 0,1 M de perchlorate de tétraéthylammonium. Dans ces conditions, le potentiel de l'électrode métallique doit suivre l'équation de Nernst :

$$E = E_0 + 0{,}059 \log |M^+|$$

à 25° C pour le couple M^o/M^+, si le système oxydoréducteur est assez rapide pour que le potentiel à courant nul soit bien défini. Lorsqu'un complexant du cation M^+ est présent en solution, la variation du potentiel à courant nul permet d'étudier la complexation du cation M^+. Cette méthode permet de déceler des impuretés complexantes dont la concentration est comprise entre 10^{-5} M et 2 10^{-2} M.

1° Réactivité de l'eau résiduelle

Le nitrométhane contient une faible concentration d'eau résiduelle lorsqu'il est convenablement préparé et traité; l'action d'un desséchant comme le sulfate de calcium complète la préparation du solvant si cela est nécessaire. Parfois la purification industrielle est assez efficace pour que le solvant contienne très peu d'eau; c'est le cas du nitrométhane d'origine Aldrich qui, comme le solvant traité au laboratoire contient moins de 5 10^{-3} M d'eau.

Dans le travail courant, on ne peut éviter l'introduction en solution de l'eau accompagnant les sels, en particulier l'électrolyte indifférent. Ainsi la concentration en eau des solutions est souvent de 10^{-2} M.

Dans un solvant comme le nitrométhane, l'eau, très réactive, est gênante, non seulement pour les études d'oxydoréduction ou de réaction acides-bases, mais aussi pour les réactions de complexation. Avec les cations métalliques, l'eau est susceptible de former des hydroxydes ou des hydrates. Dans le cas de l'ion Cu^+, l'eau est responsable de certaines déformations des courbes potentiométriques.

2° Complexation du cation cuivreux par le propionitrile

Le propionitrile, présent dans le solvant à la concentration 2 10^{-2}M, complexe fortement les ions cuivreux.

Lorsque la technique utilisée par l'expérimentateur le contraint à étudier ce couple oxydoréducteur dans un domaine de concentrations limité aux faibles valeurs, le potentiel normal vrai du couple Cu^+/Cu^o n'est pas mesurable, mais seulement un potentiel normal apparent. La différence de ces potentiels est due à l'action complexante du propionitrile présent en solution. Ainsi, la polarographie [17] et plus généralement la voltampérométrie [14, 18] ne permettent pas de déterminer les potentiels normaux dans ce cas, mais seulement les potentiels normaux apparents. Il n'est pas possible, par ces méthodes, de déceler la présence du nitrile complexant sa concentration étant trop grande. Seule, la potentiométrie à l'électrode indicatrice de cuivre permet d'étudier la réaction de complexation, grâce à l'exploration d'un domaine de concentrations suffisamment large.

La complexation des ions cuivreux par le proprionitrile explique la variation du potentiel à courant nul de l'électrode de cuivre en fonction de la concentration des ions Cu^+ en solution *(fig. 2)*.

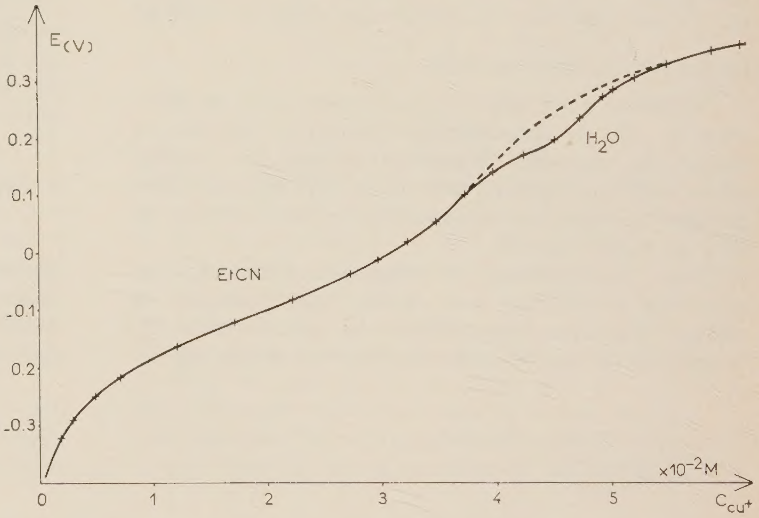

Fig. 2. — Variation du potentiel d'une électrode indicatrice de cuivre en fonction de la concentration des ions Cu^+ en solution dans le nitrométhane Aldrich. L'origine des potentiels est le $E\frac{1}{2}$ du ferrocène.

L'espèce complexe prépondérante est $Cu_2(EtCN)^{2+}$ dont la constante de dissociation globale est donnée par

$$\beta_{21} = \frac{|Cu|^2 \cdot |EtCN|}{|Cu_2EtCN^{2+}|}.$$

La formulation de ce complexe, dont l'existence peut surprendre, est déduite de la position du point équivalent de la courbe de titrage potentiométrique et de la concentration initiale, connue par chromatographie, du propionitrile.

Dans le cas de la courbe représentant la variation du potentiel de notre électrode indicatrice en fonction

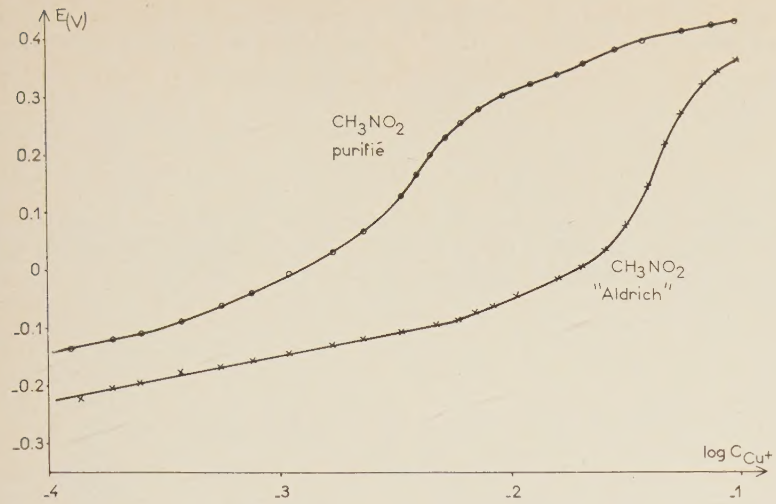

Fig. 3. — Variation du potentiel d'une électrode de cuivre, en fonction du logarithme de la concentration des ions Cu^+ en solution. Les solutions contiennent 0,1 M de sel indifférent, l'origine des potentiels est le $E_{\frac{1}{2}}$ du ferrocène.

du logarithme de la concentration des ions Cu^+ en solution *(fig. 3)*, l'extrapolation de la partie linéaire observée aux fortes concentrations permet de déterminer $E_0 = 0,52$ V par rapport au potentiel de demi-vague du ferrocène (à force ionique 0,1M). La pente de cette partie linéaire est supérieure à la valeur théorique (80 mV au lieu de 59 mV), bien que le potentiel à courant nul soit très bien défini dans tout le domaine des concentrations, comme l'étude voltampérométrique a permis de le vérifier.

Cette valeur du potentiel normal est supérieure de 0,50 V aux valeurs des potentiels de demi-vagues obtenues par voltampérométrie aux électrodes de platine ou à gouttes de mercure. Le complexe binucléaire $Cu_2(EtCN)^{2+}$, espèce largement prédominante, est très stable :

$$p\beta_{21} = 12,5.$$

Le degré d'oxydation 1 du cuivre reste stable en absence de propionitrile, le potentiel normal du système Cu^{2+}/Cu^+ étant voisin de 0,64 V la constante de dismutation est :

$$Kd = \frac{|Cu^{2+}|}{|Cu^+|^2} \simeq 10^{-2}\ M^{-1}.$$

La réaction de complexation des ions cuivreux par le propionitrile étant ainsi bien connue, nous l'avons mise à profit pour titrer le propionitrile contenu dans le solvant, lorsque sa concentration devient trop faible pour être mesurable au moyen du détecteur (catharomètre) de notre chromatographe. Le propionitrile n'est plus détecté par le catharomètre utilisé lorsque sa concentration est inférieure à $4\ 10^{-3}$ M environ.

Le dosage du propionitrile par potentiométrie à courant nul, au moyen d'une électrode indicatrice de cuivre, est précis et utilisable lorsque la concentration à mesurer est comprise entre $5\ 10^{-5}$ M et $5\ 10^{-2}$ M environ, le cation Cu^+ étant introduit en solution par électrolyse anodique d'un fil de cuivre.

3° Influence du propionitrile sur les propriétés oxydo-réductrices d'autres cations

Comme le cation cuivreux, les ions Ag^+, Hg_2^{2+}, Tl^+ sont complexés par le propionitrile. Les eomplexes formés sont respectivement $Ag(C_3H_5N)_2^+$, $Hg_2(C_3H_5N)_2^{2+}$, $Tl(C_3H_5N)_2^+$. Le potentiel normal de l'argent est 0,59 V et, avec :

$$\beta_{12} = \frac{|Ag^+|\,|C_3H_5N|^2}{|Ag(C_3H_5N)_2^+|}$$

$$p\beta_{12} = 7,8.$$

Du fait de la trop faible solubilité des perchlorates, le potentiel normal du système Hg_2^{2+}/Hg^0 est mal connu, mais paraît sensiblement égal à 0,64 V; celui du thallium ne peut être déterminé.

La différence des potentiels normaux en présence et en absence de propionitrile est de 0,12 V pour l'argent et environ 0,10 V pour le mercure.

Il est très probable que le propionitrile est capable de complexer d'autres cations dans le nitrométhane.

V. — CONCLUSION

Dans le cas de certains solvants qui, comme le nitrométhane, ont peu d'affinité pour les sels minéraux, la pureté du milieu apparaît comme un facteur très critique. L'eau, très réactive, est presque toujours préjudiciable aux études entreprises et dans ces milieux, d'autres impuretés peuvent se révéler également réactives alors qu'elles ne le sont pas dans d'autres solvants.

Le propionitrile est une impureté du nitrométhane particulièrement difficile à éliminer. Il est complexant de certains cations métallliques. Sa présence et son rôle n'ayant pas été décelés jusqu'ici, les conclusions déduites de certains travaux expérimentaux sont en partie erronées, notamment quant à la solvatation du cation cuivreux par le nitrométhane.

Cette impureté est contenue dans tous les solvants

commerciaux d'origine anglaise ou américaine; par contre, une analyse récente a montré que le nitrométhane Fluka n'en contient pas en quantité décelable par chromatographie, non plus que de dérivés nitrés supérieurs. Il contient en revanche, d'autres impuretés, peut-être plus facilement séparables.

* * *

Remerciements

L'auteur exprime sa gratitude à Mme J. Badoz-Lambling, Directeur de Recherche au C. N. R. S. pour ses précieux conseils et encouragements, à M. Valdener, du Service d'analyses et mesures du Gaz de France, qui a réalisé la spectrométrie de masses et à Mme Bardin, pour sa collaboration efficace lors des analyses chromatographiques.

BIBLIOGRAPHIE

[1] P. WALDEN, *Z. Physik. Chem.*, 1903, **46**, 153.
[2] J. W. WILLIAMS, *J. am. chem. Soc.*, 1925, **47**, 2646.
[3] C. J. THOMPSON, H. J. COLEMAN, K. V. HELM, *J. am. chem. Soc.*, 1954, **70**, 3445.
[4] Y. POCKER, *J. chem. Soc.*, 1958, 240.
[5] S. BUFFAGNI, T. M. DUNN, *J. chem. Soc.*, 1961, 5105.
[6] R. C. LARSON, R. T. IWAMOTO, *Inorg. Chem.*, 1962, **1**, 316.
[7] G. CAUQUIS, D. SERVE, *Bull. Soc. chim. France*, 1966, 302.
[8] M. ASHRAF, J. B. HEADRIDGE, *Talanta*, 1969, **16**, 1439.
[9] E. E. TOOPS, *J. phys. Chem.*, 1956, **60**, 304.
[10] A. K. R. UNNI, L. ELIAS, H. J. SCHIFF, *J. phys. Chem.*, 1963, **67**, 1216.
[11] W. L. DRIESSE, W. L. GROENEVELD, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1969, **88**, 491.
[12] R. SCHMID. V. GUTMANN, *Monatsh. für Chemie*, 1969, **100**, 1662.
[13] G. A. CLARKE, S. SANDLER, *Chemist analyst*, 1961, **50**, 76.
[14] J. C. BARDIN, *J. electroanal. Chem.*, 1970, **28**, 157.
[15] T. OSA, T. KUWANA, *J. electroanal. Chem.*, 1969, **22**, 389.
[16] La spectrométrie de masse a été réalisée au Service d'Analyses et Mesures du Gaz de France.
[17] V. NELSON, R. C. LARSON, R. T. IWAMOTO, *J. inorg. nucl. Chem.*, 1961, **22**, 279.
[18] R. C. LARSON, Thèse 1970, n° 62-1861, Univ. Microfilm, Ann Arbor (Michigan).

Manuscrit reçu le 4 mars 1972